



Einschätzung zur künftigen Verwendung von synthetischen Kältemitteln und zur TFA-Thematik

Umwelt-Auswirkungen neuer HFO-Kältemittel

Trotz der EU F-Gase Verordnung (Nr. 517/2014) – oder gerade wegen dieser – stehen Kälteanlagenbetreiber und -hersteller weiterhin vor der Frage, welche Kältemittel heute und zukünftig eingesetzt werden sollten. Als HFKW-Ersatzstoffe werden synthetische HFO-Kältemittel, sogenannte «Niedrig-GWP»-Kältemittel von der chemischen Industrie angeboten.

Text Michael Kauffeld, Mihaela Dudita, Sebastian Gund*
 Bilder Michael Kauffeld, ACS Earth & Space Chemistry

Ausgehend von vier neueren Studien amerikanischer, australischer, britischer, deutscher und Schweizer Wissenschaftler wird im Folgenden die aktuelle Situation im Kältemittelmarkt betrachtet und eine Einschätzung zu den zukünftig noch wirtschaftlich einsetzbaren und zulässigen Kältemitteln gegeben.

FCKW und HFCKW sind wegen ihres Ozonabbaupotenzials ODP (Ozone Depletion Potential) im Rahmen des Montreal-Protokolls und entsprechenden nationalen Verordnungen seit über 20 Jahren in der EU in Neuanlagen nicht mehr zulässig. Die von der chemischen Industrie als Ersatzstoffe angebotenen HFKW sind inzwischen wegen ihres hohen Treibhauspotenzials GWP (Global Warming Potential) international durch den Kigali-Zusatz zum Montreal Protokoll bzw. innerhalb der EU durch die F-Gase-Verordnung reglementiert und es findet ein entsprechender Phase-Down statt. Aktuell darf deshalb in der EU nur noch 45% der CO₂-äquivalenten Menge von 2015 in den Verkehr gebracht werden. Leider gibt es umfangreiche illegale HFKW-Importe in die EU – laut EFCTC (European Fluorocarbons Technical Committee) gab es in den Jahren 2018 und 2019 insgesamt bis zu 73 Mt CO₂-äquivalente HFKW-Schwarzimporte.

HFOs – Hydrofluorolefine

Von der chemischen Industrie und diversen, insbesondere japanischen und amerikanischen Kälte- und Klimaanlageherstellern werden aktuell HFO als

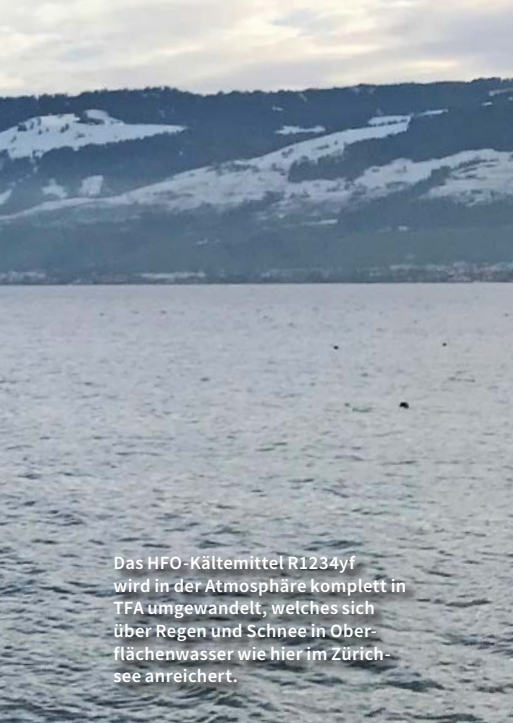
Niedrig-GWP-Kältemittel propagiert. HFO-Moleküle bestehen aus H – Wasserstoff, F – Fluor und C – Kohlenstoff und sind somit eigentlich im deutschen Sprachgebrauch «HFKW», wobei das KW für Kohlenwasserstoffe steht. Diese zumeist auf Propen (z. B. R1234yf) und seltener auf Ethen (z. B. R1132a) oder Buten (z. B. R1336mzz(E)) basierenden HFKW besitzen, wie das Ausgangsmolekül, eine Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen. Diese Doppelbindung macht die Moleküle instabiler und führt in der Atmosphäre zu einem raschen Zerfall – innerhalb weniger Tage anstelle von Jahren bei HFKW. Beim Abbau von HFO in der Atmosphäre entsteht u. a. Trifluoressigsäure (TFA(A) – Trifluoroacetic Acid) welche ebenfalls über mehrere Tage in der Atmosphäre verweilt. Die Trifluoressigsäure schlägt sich sodann als Trifluoroacetat (TFA), ein Salz der Trifluoressigsäure, in Gewässern und am Boden nieder. Aufgrund seiner hohen Polarität und seiner geringen Abbaubarkeit ist eine Entfernung von TFA in der Trinkwasseraufbereitung schwierig.

Auch bei HFKW entsteht beim Abbau in der Atmosphäre Trifluoressigsäure, allerdings zu einem geringeren Teil sowie deutlich langsamer und damit weniger lokal. R1234yf verursacht ca. fünfmal mehr TFA als R134a. Laut Behringer et al. wird R1234yf in der Atmosphäre vollständig zu TFA abgebaut. Leider können natürliche Abbauprozesse den Anstieg von TFA durch HFO-Emissionen nicht kompensieren. Der

kompakt

TFA

Beim Abbau von HFO in der Atmosphäre entsteht u. a. Trifluoressigsäure. Aus dieser entsteht das schwer abbaubare Trifluoroacetat (TFA), ein Salz, das mit Niederschlägen in Gewässer und Böden gelangt. Die Entfernung von TFA in der Trinkwasseraufbereitung ist schwierig. (bit.ly/TFAch)



Das HFO-Kältemittel R1234yf wird in der Atmosphäre komplett in TFA umgewandelt, welches sich über Regen und Schnee in Oberflächenwasser wie hier im Zürichsee anreichert.

vollständige Ersatz von R134a durch R1234yf führt deshalb laut Simulationen von Holland et al. weltweit zu 33-mal so viel TFA in den unteren ca. 8 km der Atmosphäre. Durch den schnellen Zerfall von R1234yf in der Atmosphäre ist der Anstieg an TFA jedoch regional sehr unterschiedlich und insbesondere in Gegenden mit vielen Fahrzeugklimaanlagen deutlich höher (siehe Abbildung 1). In Europa werden bis zu 250-fache Anstiege vorhergesagt. Dies ist – unseres Wissens nach – die erste Studie, die einen so hohen Anstieg der regionalen TFA-Ablagerungen vorher-sagt. Sollten sich die Ergebnisse verifizieren lassen, würde dies höchstwahrscheinlich das Ende einer weitverbreiteten Verwendung von HFOs bedeuten.

Messungen von TFA in Regenwasser an acht verschiedenen, systematisch über Deutschland verteilten Messstellen des Deutschen Wetterdienstes (DWD) zeigen einen vierfach höheren TFA-Eintrag ins Regenwasser im aktuellen Messzeitraum von 2018 bis 2020 im Vergleich zu 1995/1996. Es zeigt sich, dass die ermittelten TFA-Konzentrationen im Regenwasser signifikant höher sind, als bisher in der einschlägigen Literatur berichtet wird. Das stützt damit die Erkenntnisse, dass es in Mitteleuropa zu einem deutlich höheren Anstieg des TFA-Eintrags in die Umwelt kommen wird, als bisher angenommen.

In der Schweiz führt die Empa seit dem Jahr 2000 kontinuierliche Messungen von Treibhausgasen auf dem Jungfraujoch durch. Nach einigen Jahren, in welchen

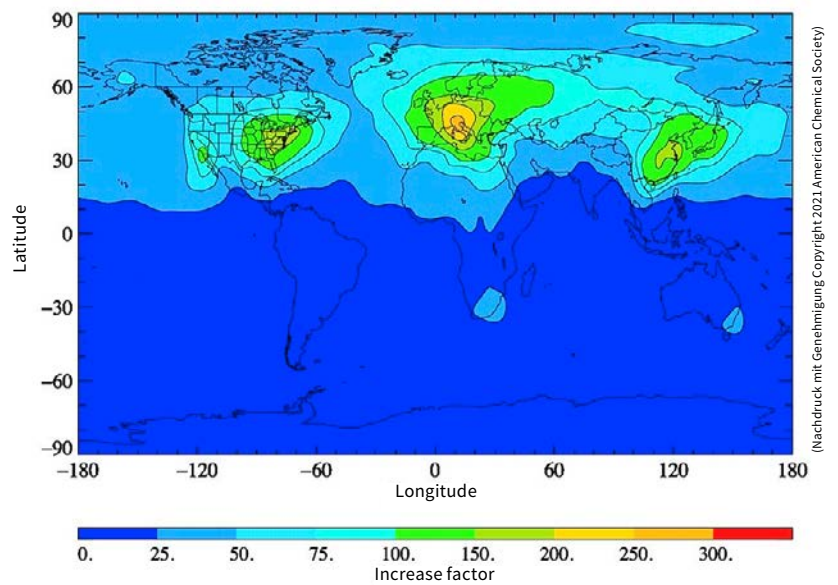


Abb. 1: Vorhergesagte TFA-Zunahme in der Troposphäre (die untersten 8 km der Atmosphäre) bei jährlichen R134a-Emissionen von 210 000 Tonnen pro Jahr und zukünftigen R1234yf-Emissionen in gleicher Höhe bei vollständigem Ersatz von R134a durch R1234yf.

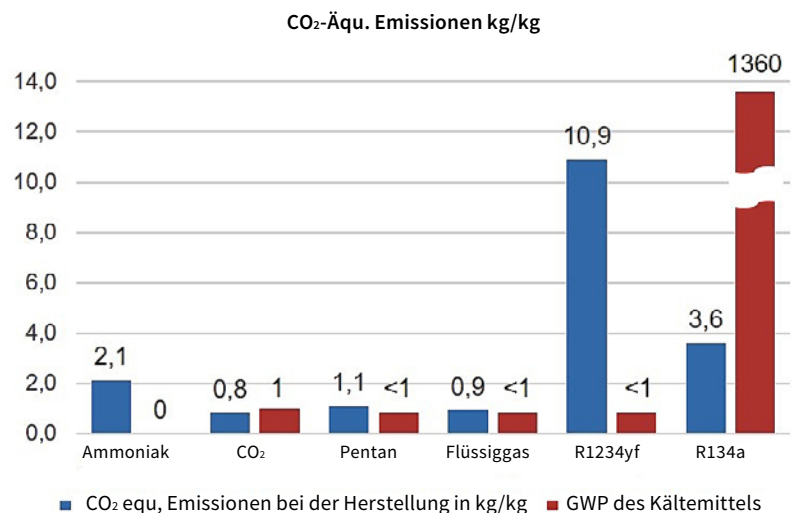


Abb. 2: Kältemittelproduktionsbedingte CO₂-äquivalente Emissionen (blau). GWP der betreffenden Kältemittel (rot).

HFKW-1234yf nicht in der Atmosphäre nachgewiesen werden konnte, sind heute in praktisch allen Proben messbare Konzentrationen vorhanden. Seit 2012 ist dies der Fall. Das HFO-Kältemittel R1234yf wird in der Atmosphäre komplett in TFA umgewandelt, welches sich über Regen und Schnee in Böden oder in Oberflächenwasser anreichert.

TFA wird in der Atmosphäre innerhalb von ca. vier Monaten abgebaut. Der weitest- grösste Teil des in der Luft aus HFO gebildeten TFA wird jedoch bereits vorher durch Regen, Nebel oder Schnee aus der Atmosphäre ausgewaschen, wodurch sich die Verweildauer von TFA in der Atmosphäre auf fünf bis neun Tage reduziert. Ein nicht unerheblicher Teil des ausgewaschenen TFA reichert sich in Oberflächengewässern an und ein Teil davon landet irgendwann im Grundwasser. In Wasser ist TFA sehr stabil und für manche Wasserorganismen nicht besonders gesund. Auch kann es mit den bisher in der Trinkwasseraufbereitung verwendeten Reinigungsverfahren nicht aus dem Wasser entfernt werden. Aufgrund der Langlebigkeit von TFA in der Umwelt wird jede HFO-Regulierung zu spät in Kraft getreten sein, sobald die negativen Folgen einer erhöhten TFA-Menge im Regenwasser offensichtlich werden.

Neben der HFO-TFA-Problematik taucht momentan eine weitere Problematik bezüglich HFOs auf: R1234ze könnte R23 als eines seiner sekundären atmosphärischen Abbauprodukte bilden. R23 ist ein sehr potentes Treibhausgas mit einem GWP₁₀₀ von 14800. Der GWP₁₀₀ von R1234ze sollte somit eher im Bereich von 1400 ± 700 liegen, wenn man die Menge an R23 berücksichtigt, die sich aus R1234ze in der Atmosphäre bilden kann. Ein interessanter neuer Aspekt und – sollte sich diese australische Studie bewahrheiten – definitiv nicht zugunsten von HFOs.

Man kann also feststellen, dass mit den FCKW in den 60 Jahren ihrer Verwendung als Kälte-, Treib- und Feuerlöschmittel die Ozonschicht in der Stratosphäre geschädigt wurde, mit den HFKW in den letzten ca. 30 Jahren die unter der Ozonschicht befindliche Atmosphäre aufgeheizt wird

GWP-Zeithorizont

Das Treibhauspotenzial GWP (Global Warming Potential) eines Kältemittels wird mit Bezug auf einen bestimmten Zeithorizont angegeben. Das GWP ist die Gesamtwirkung des Stoffs über diese Zeit. Am häufigsten verwendet wird GWP₁₀₀ mit Zeithorizont 100 Jahre. Es wird diskutiert, zukünftig einen 20-jährigen Zeithorizont zu Grunde zu legen. Der GWP₂₀ von gewissen Kältemitteln wäre dann im Verhältnis deutlich höher, weil diese in der Atmosphäre rascher zerfallen.

(die FCKW tun dies übrigens schon 60 Jahre länger) und nun mit der nächsten Generation synthetischer Kältemittel, den HFOs, die unterste Schicht der Atmosphäre und die Gewässer an der Erdoberfläche geschädigt werden. Man hat sich also langsam von ca. 20 km Höhe bis auf die Erdoberfläche bewegt. Der Irrweg von für die Umwelt fremden Kältemitteln sollte schnellstmöglich beendet werden.

Alternativen

Eine von Mark McLinden und seinen Kollegen vom NIST und von der Catholic University of America durchgeführte Analyse unter Verwendung der PubChem-Datenbank – einer Auflistung mit mehr als 60 Millionen chemischen Verbindungen – ergab, dass es keine grundlegend neuen Klassen von Chemikalien für den Einsatz in Kältdampfkomppressionskälteanlagen gibt. McLinden und Huber kommen im Jahr 2020 zu dem Schluss, dass HFOs die letzte Generation von Kältemitteln ist. Andere Stoffe, die sich als Kältemittel eignen würden, gibt die Chemie nicht her. Wenn HFOs aus dem einen oder anderen Grund aus dem Verkehr gezogen werden müssen, müssen wir auf die Kältemittel der ersten Generation zurückgreifen. Vor hundert Jahren wurden nur solche Stoffe eingesetzt, die auch in der Natur vorkommen wie Ammoniak NH₃, Kohlendioxid CO₂ und Kohlenwasserstoffe. Diese Kältemittel werden deshalb umgangssprachlich als natürliche Kältemittel bezeichnet, obwohl sie zumeist ebenfalls synthetisch herge-

stellt werden. Da die gleichen Moleküle jedoch auch in der Natur vorkommen, könnte man sie als naturidentische Kältemittel bezeichnen. Für all diese Stoffe beträgt das Treibhauspotenzial GWP deutlich weniger als zehn, Ammoniak sogar null.

Leider gibt es keine einzige naturidentische Alternative, die HFKWs in allen Anwendungen ersetzen kann, genauso, wie es kein einziges HFKW-Kältemittel gibt, welches in allen Anwendungen eingesetzt werden kann. Welches Kältemittel am besten geeignet ist, hängt von einer Reihe von Faktoren ab wie z. B. der lokalen wirtschaftlichen und regulatorischen Situation sowie von klimatischen und anderen Faktoren. Die natürlichen Niedrig-GWP-Kältemittel bieten eine geringere Umweltbelastung bei direkten Emissionen. Darüber hinaus bieten viele Niedrig-GWP-Technologien im Vergleich zu herkömmlichen HFKW-Technologien zusätzliche indirekte Emissionsreduzierungen durch erhöhte Energieeffizienz. Kälteanlagen mit Ammoniak oder Kohlenwasserstoffen erzielen 10 bis 15% höhere Energieeffizienz, wodurch eventuelle energetische Nachteile durch Kälteübertragungskreisläufe in der Regel mehr als kompensiert werden. Bei richtiger Auslegung und korrektem Betrieb können solche indirekten Kühlsysteme energieeffizient sein und bieten den Vorteil der thermischen Energiespeicherung.

Indirekte Beiträge zum Treibhauseffekt

In den meisten Ländern beruht die Stromerzeugung zum Teil noch auf fossilen Kraftwerken und erzeugt daher CO₂-Emissionen. Für 2019 wird von der Europäischen Umweltagentur EEA ein Wert von 275 g CO_{2e}/kWh für die EU angegeben. Durch die Umstellung auf eine Stromerzeugung ohne fossile Brennstoffe wird der indirekte Einfluss einer Kälteanlage auf die globale Erwärmung letztendlich vernachlässigbar sein. Dennoch kann der erzeugte erneuerbare Strom nur einmal verwendet werden. Es wird daher weiterhin von grösster Bedeutung sein, Kälteanlagen so energieeffizient wie möglich zu gestalten und zu betreiben. Neben diesem indirekten Beitrag zur globalen Erwärmung über den Energieverbrauch der Kälte- oder Klima-

anlage und dem direkten Treibhauspotenzial GWP von emittiertem Kältemittel, tragen Kältemittel auch während ihres Herstellungsprozesses zur globalen Erwärmung bei. Abbildung 2 zeigt einige Beispiele für CO₂-äquivalente Emissionen während des Herstellungsprozesses. Es ist deutlich zu erkennen, dass die natürlichen Arbeitsmittel (Ammoniak, CO₂ und Kohlenwasserstoffe) die geringsten CO₂-äquivalente Emissionen aufweisen.

Schlussfolgerungen

Zusammenfassend kann man also sagen, dass es keinen Grund gibt, nicht auf naturidentische Kältemittel zu setzen. Genau wie die Verwendung der FCKW und der HFKW sich wegen ihres Ozonabbau- bzw. Treibhauspotenzials als Irrweg herausgestellt haben, werden die HFOs nach Einschätzung der Autoren wegen ihrer TFA-Thematik wieder verschwinden. Die Zukunft der Kältetechnik gehört somit wieder uneingeschränkt den Kältemitteln,

die bereits seit über 100 Jahren erfolgreich eingesetzt werden: Ammoniak, Kohlendioxid, Kohlenwasserstoffe und Wasser für Kaldampfkomppressionsanlagen und Luft oder Stickstoff für Kaltgasanlagen für Temperaturen unter -50 °C.

Die umweltbelastende Wirkung der HFO-Kältemittel durch die sich bildende Trifluoressigsäure wird sehr wahrscheinlich mittelfristig dazu führen, dass in einer zukünftigen europäischen Verordnung auch die HFO-Kältemittel verboten werden und letztendlich nur noch natürliche Kältemittel zugelassen werden. Um die Gefahr von Brennbarkeit und Toxizität einzelner natürlicher Kältemittel auf ein Minimum zu reduzieren, wird man zunehmend auf Zweikreisssysteme mit Kälteträgern umstellen.

Für diesen Fachbeitrag verwendete Quellen

Dieser Artikel beruht auf Kauffeld, M.; Dudita, M.: Environmental impact of HFO

refrigerants & alternatives for the future. Open Access Government, 11. Juni 2021 (openaccessgovernment.org/hfo-refrigerants/112698). Alle Quellen finden sich in diesem englischsprachigen Original sowie in einer deutschen Übersetzung in der KKA 4/2021 – Nachdruck mit Genehmigung des Bauverlags. ■

Autoren

*Prof. Dr.-Ing. habil. Michael Kauffeld (Steinbeis Transferzentrum Kälte- und Klimatechnik ST2K, st2k.de und Hochschule Karlsruhe, h-ka.de), Dr. Mihaela Dudita (Ostschweizer Fachhochschulen OST, SPF Institut für Solartechnik, spf.ch), Sebastian Gund (M.Sc., Hochschule Karlsruhe).



Immer das beste Klima für

ALL-IN-ONE

- Design-Heizkörper
- **Komfortable Raumlüftung**
- Heiz- und Kühldeckensysteme
- Clean Air Solutions

zehnder
always the
best climate

Wärmepumpe und Lüftungsgerät in einem, vereint die Energiezentrale Zehnder ComfoBox Q die gesamte notwendige Haustechnik für eine Wohneinheit: Heizen, Kühlen, Lüften und die Warmwasseraufbereitung – und das alles mit natürlichen Energieressourcen. Eine besonders effiziente und zukunftsorientierte Lösung.

Mehr Infos: www.zehnder-systems.ch